





Agricultural covering material

Patent number: CN1313881 - D1
Publication date: 2001-09-19
Inventor: NAOMI ICHIKUNI (JP); TORU ISHIDA (JP); SEITOKU KAYA (JP)
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD (JP)
Classification:
- international: (IPC1-7): C08L27/18; C08F214/26
- european: C08L27/18
Application number: CN19990809851 19990623
Priority number(s): JP19980176320 19980623; JP19980176321 19980623;
JP19980180886 19980626; JP19980180887 19980626;
JP19980182781 19980629; JP19980182782 19980629

Also published as:

✓  EP1090955 (A1)
 WO9967333 (A)
 US6461719 (B1)
 CN1134500C ((

Report a data error here

Abstract not available for CN1313881

Abstract of corresponding document: **EP1090955**

An agricultural covering material made of a fluorine-containing polymer film having a dynamic viscoelastic modulus ϵ' from 1 to 70 kg/mm², a tensile strength of from 1.5 to 5.0 kg/mm², a specific gravity of from 1.0 to 2.0 and a contact angle with water of at most 106 DEG .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 27/18

C08F214/26



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99809851.5

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134501C

[22] 申请日 1999.6.23 [21] 申请号 99809851.5

[30] 优先权

[32] 1998. 6. 23 [33] JP [31] 176320/1998

[32] 1998. 6. 23 [33] JP [31] 176321/1998

[32] 1998. 6. 26 [33] JP [31] 180886/1998

[32] 1998. 6. 26 [33] JP [31] 180887/1998

[32] 1998. 6. 29 [33] JP [31] 182781/1998

[32] 1998. 6. 29 [33] JP [31] 182782/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/03342 1999.6.23

[87] 国际公布 WO99/67333 日 1999.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.19

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 一国尚美 石田徹 船木笃

高仓辉夫 贺屋政德

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 3 页 说明书 30 页

[54] 发明名称 农业用被覆材料

[57] 摘要

农业用被覆材料, 该材料的特征是, 由动态粘弹性率为 1 ~ 70kg/mm、拉伸强度为 1.5 ~ 5.0kg/mm²、比重为 1.0 ~ 2.0、与水的接触角在 106 度以下的含氟聚合物薄膜形成。

ISSN 1008-4274

1. 农业用被覆材料, 所述材料由动态粘弹性率为 $1\sim 70\text{kg/mm}$ 、拉伸强度为 $1.5\sim 5.0\text{kg/mm}^2$ 、比重为 $1.0\sim 2.0$ 、与水的接触角在 106 度以下的四氟乙烯共聚物薄膜形成。
2. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料, 所述材料由包含 100 重量份的四氟乙烯-乙烯类共聚物和 $5\sim 100$ 重量份四氟乙烯-丙烯类弹性共聚物的组合物形成的薄膜构成。
3. 如权利要求 2 所述的农业用被覆材料, 其中, 四氟乙烯-丙烯类弹性共聚物中含有 $5\sim 70$ 摩尔%的丙烯聚合单元。
4. 如权利要求 2 所述的农业用被覆材料, 其中, 四氟乙烯-乙烯类共聚物中四氟乙烯聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比为 $70/30\sim 30/70$, 且所述共聚物中的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 表示的化合物聚合单元的含量为 $0.1\sim 10$ 摩尔%, 其中 n 为 $2\sim 10$ 的整数。
5. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料, 其中, 包含四氟乙烯-乙烯类共聚物和四氟乙烯-丙烯-乙烯类共聚物, 由包含 100 重量份的四氟乙烯-乙烯类共聚物和 $5\sim 80$ 重量份四氟乙烯-丙烯-乙烯类共聚物的组合物形成的薄膜构成。
6. 如权利要求 5 所述的农业用被覆材料, 其中, 四氟乙烯-乙烯类共聚物中四氟乙烯聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比为 $70/30\sim 30/70$, 且所述共聚物中的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 表示的化合物聚合单元的含量为 $0.1\sim 10$ 摩尔%, 其中 n 为 $2\sim 10$ 的整数。
7. 如权利要求 5 所述的农业用被覆材料, 其中, 四氟乙烯-丙烯-乙烯类共聚物为包含 $40\sim 70$ 摩尔%四氟乙烯聚合单元、 $10\sim 50$ 摩尔%丙烯聚合单元和 $1\sim 50$ 摩尔%乙烯聚合单元的共聚物。
8. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料, 其中, 包含四氟乙烯-乙烯类共聚物和四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯类共聚物, 由包含 100 重量份的四氟乙烯-乙烯类共聚物和 $5\sim 200$ 重量份四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯类共聚物的组合物形成的薄膜构成。
9. 如权利要求 8 所述的农业用被覆材料, 其中, 四氟乙烯-乙烯类共聚物中四氟乙烯聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比为 $70/30\sim 30/70$, 且所述共聚物

中的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 表示的化合物聚合单元的含量为 0.1~10 摩尔%，其中 n 为 2~10 的整数。

10. 如权利要求 8 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯类共聚物为包含 5~85 摩尔%四氟乙烯聚合单元、1~45 摩尔%丙烯聚合单元和 5~70 摩尔%偏氟乙烯聚合单元的共聚物。

11. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，其中，包含四氟乙烯-乙烯-丙烯类共聚物和四氟乙烯-丙烯类弹性共聚物，由包含 100 重量份的四氟乙烯-乙烯-丙烯类共聚物和 5~100 重量份四氟乙烯-丙烯类弹性共聚物的组合物形成的薄膜构成。

12. 如权利要求 11 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯-乙烯-丙烯类共聚物为包含 40~70 摩尔%四氟乙烯聚合单元、20~50 摩尔%乙烯聚合单元和 5~40 摩尔%丙烯聚合单元的共聚物。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯-丙烯类弹性共聚物为含有 5~70 摩尔%丙烯聚合单元的共聚物。

14. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由包含 100 重量份的四氟乙烯-乙烯-丙烯类共聚物和 5~200 重量份四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯类共聚物的组合物形成的薄膜构成。

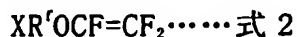
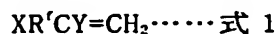
15. 如权利要求 14 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯-丙烯-偏氟乙烯类共聚物为包含 5~85 摩尔%四氟乙烯聚合单元、1~45 摩尔%丙烯聚合单元和 5~70 摩尔%偏氟乙烯聚合单元的共聚物。

16. 如权利要求 14 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯-乙烯-丙烯类共聚物为包含 40~70 摩尔%四氟乙烯聚合单元、20~50 摩尔%乙烯聚合单元和 5~40 摩尔%丙烯聚合单元的共聚物。

17. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由包含 5~84 摩尔%四氟乙烯聚合单元、1~45 摩尔%六氟丙烯聚合单元和 5~90 摩尔%偏氟乙烯聚合单元的含氟共聚物薄膜构成。

18. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由包含 5~85 摩尔%四氟乙烯聚合单元、1~50 摩尔%丙烯聚合单元和 5~70 摩尔%偏氟乙烯聚合单元的含氟共聚物薄膜构成。

19. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由包含 0.05~20 摩尔%1 种以上下式 1、式 2 或式 3



- 表示的氟化共聚用单体聚合单元、30~85 摩尔%四氟乙烯聚合单元、1~
5 30 摩尔%丙烯聚合单元和 5~68.5 摩尔%偏氟乙烯聚合单元的含氟共聚物薄膜构成，式 1、2 或 3 中，Y 表示氟原子或氢原子，R' 表示碳原子数为 2~12 的 2 价氟取代有机基团，X 表示氟原子、氯原子或氢原子，n 表示 0~3 的整数，m 表示 1~4 的整数。

20. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由包含 40~75 摩尔
10 %四氟乙烯聚合单元、20~50 摩尔%乙烯聚合单元和 5~40 摩尔%丙烯聚合单元的含氟共聚物薄膜构成。

21. 如权利要求 1 所述的农业用被覆材料，所述材料由四氟乙烯-乙烯类
聚合物薄膜构成，所述聚合物中的四氟乙烯聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比
为 57/43~67/33，且所述聚合物中的第 3 乙烯基单体聚合单元的含量为 0.1~
15 10 摩尔%。

22. 如权利要求 21 所述的农业用被覆材料，其中，四氟乙烯聚合单元/
乙烯聚合单元的摩尔比为 61/39~67/33。

23. 如权利要求 21 所述的农业用被覆材料，其中，第 3 乙烯基单体为
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 表示的(全氟烷基)乙烯，其中 n 为 2~10 的整数。

农业用被覆材料

5 技术领域

本发明涉及农业用被覆材料，更具体涉及用于隧道暖棚、管房、大型暖房等农园艺设施或作为暖房的内部铺设用薄膜使用的柔软性、耐久性、防尘性、透光性等良好的含氟树脂薄膜农业用被覆材料。

10 背景技术

以往，作为隧道暖棚和管房用农业用被覆材料，可采用聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚酯树脂和软质氯乙烯树脂等薄膜。由于软质氯乙烯树脂薄膜在施工性、价格和保温性能等方面优于其他材料的薄膜，所以占了农业用被覆材料的大半市场。但是，由于软质氯乙烯树脂薄膜中包含增塑剂，增塑剂的渗漏容易污染薄膜表面，在短时间内就会造成透光率的下降。

此外，由于为提高上述各薄膜的耐候性而添加的紫外线吸收剂会因为太阳光线、气温、风雨和氧化等而劣化，所以，一般1~2年的时间就需要重新铺设。而且，由于这种添加了紫外线吸收剂的薄膜在对紫外线进行遮蔽时，其紫外线吸收活性存在差异，所以不适合需要紫外线的作物(如茄子和某种花卉)的栽培，以及由活动时需要紫外线的蜜蜂和シマハナアブ等授粉的作物(如草莓、甜瓜、西瓜和蓖麻等)的栽培。

另一方面，近年来为了简化暖棚管理，扩大栽培面积，并延长暖棚的使用寿命等，采用了大型暖棚。以往，这种大型暖棚采用聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、硬质氯乙烯树脂、丙烯酸树脂、纤维强化塑料等板和玻璃板等被覆材料作为5年以上的长期铺设用材料。但是，这些被覆材料较厚，且重量较大，必须在暖棚中铺设大型专用基材作为骨架，这样就存在铺设时施工非常复杂，且价格较高的缺点。此外，聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、硬质氯乙烯树脂和丙烯酸树脂等板因冰雹等容易发生龟裂，而且还存在产生的龟裂易于扩大的缺点。

为了提高这些塑料板的耐候性，一般在其中添加紫外线吸收剂 这就不适合需要紫外线的茄子和花卉等作物的栽培，以及由活动时需要紫外线的昆虫类授粉的甜瓜和草莓等作物的栽培。此外，玻璃板存在易破损的缺陷，由于它比

塑料板更重，所以需要更牢固的暖棚骨架。

为了解决上述问题，提出了将具备良好耐候耐久性和耐酸性雨性能，使用寿命为 10~15 年，不易污染，即使被污染也能够容易地被雨水冲刷干净，不易破损等特性的四氟乙烯-乙烯类共聚物(以下称为 ETFE)和氟乙烯类聚合物形成的含氟树脂薄膜作为农业用被覆材料的技术。

一般，将农业用被覆材料薄膜铺设于管房等时，在将薄膜绷紧的同时，用固定部件将其固定在暖棚骨架上。但是，所用含氟树脂薄膜的弹性较大，但柔软性较差，所以必须用较大的力将薄膜曳紧并固定。

用于暖棚的内铺薄膜在冬季的白天和晚上，特别是晚上，在暖棚内温度下降时能够防止暖棚内温度的急剧下降，并提高暖棚内暖风机的供暖效率。另外在日照过强时，为了获得适当的日照量，还可遮蔽部分光线。

这样暖棚内铺设的薄膜在白天、傍晚或早晨被频繁的铺设和撤掉，由于薄膜被固定得较牢，不容易撤掉，有时容易产生皱褶。

发明的揭示

本发明的目的是解决上述问题，提供作为农业用被覆材料的弹性较小、柔软性良好、重量小于传统的含氟树脂、且铺设较容易的含氟树脂薄膜。进一步提供作为农业用被覆材料的柔软性良好但拉伸强度等也很好的含氟树脂薄膜。

即，本发明之一是提供农业用被覆材料，该材料的特征是，由动态粘弹性率为 1~70kg/mm、拉伸强度为 1.5~5.0kg/mm²、比重为 1.0~2.0、与水的接触角在 106 度以下的含氟聚合物薄膜形成。

实施发明的最佳状态

本发明的含氟聚合物薄膜是由包含 100 重量份的四氟乙烯(以下称为 TFE)-乙烯类共聚物(以下称为共聚物 1)和 5~100 重量份 TFE-丙烯类弹性共聚物(以下称为共聚物 2)的组合物形成的薄膜。

共聚物 2 中最好包含 5~70 摩尔%的丙烯聚合单元。

共聚物 1 是 TFE 聚合单元/乙烯聚合单元之比为 70/30~30/70(摩尔比)，且包含 0.1~10 摩尔%由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 为 2~10 的整数)表示的化合物聚合单元的 TFE-乙烯类共聚物。

本发明中，对应于 100 重量份共聚物 1，混合了 5~100 重量份共聚物 2。

如果混合量不足 5 重量份, 则所得薄膜的柔软性不够理想, 如果超过 100 重量份, 则所得薄膜的强度易下降。

共聚物 1 中 TFE 聚合单元/乙烯聚合单元之比较好为 70/30~30/70(摩尔比), 特别好为 65/35~45/55(摩尔比)。比值如果超过 70/30, 则薄膜的制造较困难, 如果不足 30/70, 则薄膜的耐候耐久性和耐酸性雨性能易下降。

共聚物 1 中还包含由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 为 2~10 的整数) 表示的化合物聚合单元时, 其含量较好为 0.1~10 摩尔%, 特别好为 0.3~5 摩尔%。如果超过 10 摩尔%, 则薄膜的耐候耐久性和耐酸性雨性能易下降, 如果不足 0.1 摩尔%, 则薄膜的机械特性易下降。

10 共聚物 1 本身是已知的, 例如, 能够按照日本专利公开昭 59-50163 号记载的方法制备。在制备共聚物 1 时可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。“アフロソ COP”(旭硝子制)和“アフロソ LM”(旭硝子制)等市售产品也可作为共聚物 1 使用。

对共聚物 1 的分子量无特别限定, 作为其标准的容量流速较好为 1~15 300 mm^3 /秒左右, 如果在 1~100 mm^3 /秒的范围内, 则薄膜的物性更佳, 且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器, 在 300℃ 的温度下和 7kg 的负荷下, 在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的共聚物 1 的容量值(mm^3 /秒)。

共聚物 2 是 TFE 和丙烯的共聚物。采用 TFE 聚合单元/丙烯聚合单元较好为 95/5~30/70(摩尔比), 特别好为 90/10~40/60(摩尔比)的共聚物。如果丙烯聚合单元不足 5 摩尔%, 则共聚物 2 的弹性下降, 很难赋予薄膜以柔软性, 20 如果超过 70 摩尔%, 则薄膜的耐候耐久性和耐酸性雨性能下降。

共聚物 2 中还可包含其他 1 种以上的单体聚合单元。该共聚用单体包括乙烯和异丁烯等 α -烯烃类, 丙烯酸和甲基丙烯酸及它们的烷基酯类, 氟乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯、一氟三氟乙烯等含氟烯烃类, 全氟(乙烯醚)等含氟乙烯醚 25 类等。

共聚物 2 中共聚用单体聚合单元含量(2 种以上时为其合计量)较好在 50 摩尔%以下, 特别好的是在 40 摩尔%以下。

共聚物 2 的分子量较好在 5 万以上, 特别好是在 7 万以上, 最好在 10~25 万的范围内。如果分子量过小, 则薄膜的机械特性下降, 如果过大, 则组合 30 物的成型性下降。

在制备共聚物 2 时可采用块状聚合、乳化聚合和溶液聚合等各种聚合方法

中的任一种。共聚物 2 本身是已知的, “アフラス”(旭硝子制)等市售产品也可作为共聚物 2 使用。

本发明的含氟聚合物薄膜包含前述共聚物 1(TFE-乙烯类共聚物)和 TFE-丙烯-乙烯类弹性共聚物(以下称为共聚物 3), 薄膜由 100 重量份共聚物 1 和 5
5 ~80 重量份共聚物 3 组成的组合物成型而得。

共聚物 3 中较好包含 40~70 摩尔% TFE 聚合单元, 10~50 摩尔% 丙烯聚合单元, 1~50 摩尔% 乙烯聚合单元。特别好是包含 45~60 摩尔% TFE 聚合单元, 30~45 摩尔% 丙烯聚合单元, 3~30 摩尔% 乙烯聚合单元。含量在上述范围内的共聚物 3 具备较小的弹性和良好的柔软性。

10 共聚物 3 中还可包含 1 种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体聚合单元, 该共聚用单体组分包括 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯等 α -烯烃, (全氟丁基)乙烯、(全氟己基)乙烯、(全氟辛基)乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、偏氟乙烯和三氯一氟乙烯等含氟烯烃, 全氟(乙基乙烯醚)、全氟(甲基乙烯醚)、全氟(丙基乙烯醚)等含氟乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。

15 共聚用单体聚合单元在共聚物 3 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 3 进行一定程度的改性, 最好在 10 摩尔%以下。

在制备共聚物 3 时可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

对共聚物 1 及共聚物 3 的分子量无特别限定, 作为其标准的容量流速较好
20 为 1~300mm³/秒左右, 如果在 1~100mm³/秒的范围内, 则薄膜的物性更佳, 且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器, 在共聚物 1 的温度为 300℃、共聚物 3 的温度为 200℃, 在 7kg 的负荷下, 在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的含氟共聚物的容量值(mm³/秒)。

本发明中, 在 100 重量份共聚物 1 中混合了 5~80 重量份共聚物 3。如果
25 混合量不足 5 重量份, 则所得薄膜的柔软性不够理想, 如果超过 80 重量份, 则所得薄膜的强度易下降。

本发明的含氟聚合物薄膜包含前述共聚物 1(TFE-乙烯类共聚物)和 TFE-丙烯-偏氟乙烯(以下称为 VdF)类共聚物(以下称为共聚物 4), 薄膜由 100 重量份共聚物 1 和 5~200 重量份共聚物 4 组成的组合物成型而得。

30 共聚物 4 中较好包含 5~85 摩尔% TFE 聚合单元, 1~45 摩尔% 丙烯聚合单元, 5~70 摩尔% VdF 聚合单元。特别好是包含 15~80 摩尔% TFE 聚合单元,

5~40 摩尔%丙烯聚合单元, 10~50 摩尔%VdF 聚合单元。含量在上述范围内的共聚物 4 具备较小的弹性和良好的柔软性。

共聚物 4 中还可包含 1 种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体聚合单元, 该共聚用单体组分包括丙烯、1-丁烯、2-丁烯和异丁烯等 α -烯烃, (全氟丁基)乙烯、(全氟己基)乙烯、(全氟辛基)乙烯、六氟丙烯、氟乙烯和三氯一氟乙烯等含氟烯烃, 全氟(乙基乙烯醚)、全氟(甲基乙烯醚)、全氟(丙基乙烯醚)等含氟乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。

共聚用单体聚合单元在共聚物 4 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 4 进行一定程度的改性, 其含量最好在 10 摩尔%以下。

10 共聚用单体聚合单元在共聚物 3 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 3 进行一定程度的改性, 其含量最好在 10 摩尔%以下。

在制备共聚物 4 时可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

对共聚物 1 及共聚物 4 的分子量无特别限定, 作为其标准的容量流速较好为 1~300mm³/秒左右, 如果在 1~100mm³/秒的范围内, 则薄膜的物性更佳, 且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器, 在共聚物 1 的温度为 300℃、共聚物 4 的温度为 200℃, 在 7kg 的负荷下, 在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的含氟共聚物的容量值(mm³/秒)。

20 本发明中, 在 100 重量份共聚物 1 中混合了 5~200 重量份共聚物 4。如果混合量不足 5 重量份, 则所得薄膜的柔软性不够理想, 如果超过 200 重量份, 则所得薄膜的强度等易下降。

本发明的含氟聚合物薄膜包含 TFE-乙烯-丙烯类共聚物(以下称为共聚物 5)和前述共聚物 2(TFE-丙烯类弹性共聚物), 薄膜由 100 重量份共聚物 5 和 5~100 重量份共聚物 2 组成的组合物成型而得。

25 共聚物 2 中丙烯聚合单元的含量最好为 5~70 摩尔%。

共聚物 5 中还可包含 1 种以上其他单体聚合单元, 该其他单体组分包括 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯等 α -烯烃, 偏氟乙烯、六氟丙烯、三氯一氟乙烯和氟乙烯等含氟烯烃, 乙基乙烯醚、全氟(甲基乙烯醚)、全氟(丙基乙烯醚)等乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。这些单体组分聚合单元在共聚物 5 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 5 进行改性, 其含量最好在 10 摩尔%以下。

对共聚物 5 的分子量无特别限定, 作为其标准的容量流速较好为 1~

300mm³/秒左右,如果在1~100mm³/秒的范围内,则薄膜的物性更佳,且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器,在200℃的温度和7kg的负荷下,在单位时间从直径为1mm、长为2mm的喷嘴流出的共聚物5的容量值(mm³/秒)。

在制备共聚物5时可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

本发明中,在100重量份共聚物5中混合了5~100重量份共聚物2。如果混合量不足5重量份,则所得薄膜的柔软性不够理想,如果超过100重量份,则所得薄膜的强度等易下降。

本发明的含氟聚合物薄膜由包含100重量份前述共聚物5(TFE-乙烯-丙烯类共聚物)和5~200重量份前述共聚物4(TFE-丙烯-VdF类共聚物)的组合物成型而得。

共聚物5中TFE聚合单元含量较好为40~70摩尔%,乙烯聚合单元含量较好为20~50摩尔%,丙烯聚合单元含量较好为5~40%。特别好的是包含45~65摩尔%TFE聚合单元,20~45摩尔%乙烯聚合单元和8~25摩尔%丙烯聚合单元。在上述含量范围内的共聚物5能够与共聚物4相溶,且具备适度的拉伸强度。

共聚物5中还可包含1种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体组分聚合单元,该其他单体组分包括1-丁烯和异丁烯等 α -烯烃,六氟丙烯、三氟一氟乙烯和氟乙烯等含氟烯烃,全氟(甲基乙烯醚)、全氟(丙基乙烯醚)等乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。这些共聚用单体组分聚合单元在共聚物5中的含量较好在50摩尔%以下。为了对共聚物5进行一定程度的改性,其含量最好在10摩尔%以下。

对共聚物4和共聚物5的分子量无特别限定,作为其标准的容量流速较好为1~300mm³/秒左右,如果在1~100mm³/秒的范围内,则薄膜的物性更佳,且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器,在200℃的温度和7kg的负荷下,在单位时间从直径为1mm、长为2mm的喷嘴流出的共聚物的容量值(mm³/秒)。

本发明中,在100重量份共聚物5中混合了5~200重量份共聚物4。如果混合量不足5重量份,则所得薄膜的柔软性不够理想,如果超过200重量份,则所得薄膜的强度等易下降。

本发明的含氟聚合物薄膜是包含5~84摩尔%四氟乙烯(TFE)聚合单元、

1~45 摩尔%六氟丙烯(以下称为 HFP)聚合单元和 5~90 摩尔%偏氟乙烯(VdF)聚合单元的含氟共聚物(以下称为共聚物 6)的薄膜。

特别好的是 TFE 聚合单元的含量为 10~80 摩尔%、HFP 聚合单元的含量为 5~30 摩尔%、VdF 聚合单元的含量为 15~85 摩尔%的共聚物 6 的薄膜。

- 5 共聚物 6 中还可包含 1 种或 1 种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体组分聚合单元,该单体组分包括丙烯、丁烯和异丁烯等 α -烯烃,三氯一氟乙烯和氟乙烯等含氟烯烃,乙基乙烯醚、全氟甲基乙烯醚、全氟丙基乙烯醚等乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。这些共聚用单体组分在共聚时,其在共聚物 6 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 6 进行一定程度的改性,其含量最好
- 10 好在 10 摩尔%以下。

制备共聚物 6 时,可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

- 对共聚物 6 的分子量无特别限定,作为其标准的容量流速较好为 5~300mm³/秒左右,如果在 10~100mm³/秒的范围内,则薄膜的物性更佳,且利于
- 15 生产。容量流速是表示用高化式流动测定器,在 200℃的温度和 7kg 的负荷下,在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的共聚物 6 的容量值(mm³/秒)。

本发明的含氟聚合物薄膜是包含 5~85 摩尔%TFE 聚合单元、1~50 摩尔%丙烯聚合单元和 5~70 摩尔%VdF 聚合单元的含氟共聚物(以下称为共聚物 7)的薄膜。

- 20 特别好的是 TFE 聚合单元的含量为 15~80 摩尔%、丙烯聚合单元的含量为 5~40 摩尔%、VdF 聚合单元的含量为 10~50 摩尔%的共聚物 7 的薄膜。

- 共聚物 7 中还可包含 1 种或 1 种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体组分聚合单元,该单体组分包括丙烯、丁烯和异丁烯等 α -烯烃,三氯一氟乙烯和氟乙烯等含氟烯烃,乙基乙烯醚、全氟甲基乙烯醚、全氟丙基乙烯醚等乙烯醚
- 25 类以及含氟丙烯酸酯类等。这些共聚用单体组分在共聚时,其在共聚物 7 中的含量较好在 50 摩尔%以下。为了对共聚物 7 进行一定程度的改性,其含量最好在 10 摩尔%以下。

制备共聚物 7 时,可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

- 30 对共聚物 7 的分子量无特别限定,作为其标准的容量流速较好为 1~300mm³/秒左右,如果在 1~100mm³/秒的范围内,则薄膜的物性更佳,且利于生

产。容量流速是表示用高化式流动测定器，在 200℃ 的温度和 7kg 的负荷下，在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的共聚物 7 的容量值 (mm³/秒)。

本发明的含氟聚合物薄膜是包含 1 种以上 0.05~20 摩尔% 下式 1、2 或 3 表示的含氟单体聚合单元，30~85 摩尔% TFE 聚合单元，1~30 摩尔% 丙烯聚合单元及 5~68.5 摩尔% VdF 的含氟共聚物 (以下称为聚合物 8) 的薄膜。

下式 1、2 或 3 中，Y 表示氟原子或氢原子，R' 表示碳原子数为 2~12 的 2 价氟取代有机基团，X 表示氟原子、氯原子或氢原子，n 表示 0~3 的整数，m 表示 1~4 的整数。



含氟单体可采用式 1、式 2 或式 3 中的至少 1 种。式 1 和式 2 中的 R' 为 2 价氟取代有机基团，取代的氟原子可以在 1 个以上，最好为完全氟化的 2 价氟取代有机基团。此外，R' 最好为形成了碳链或碳氧链的 2 价氟取代有机基团。

R' 具体为含有全氟亚烷基或醚键的全氟亚烷基。构成 R' 的碳原子数为 2~12 个，较好为 2~10 个。R' 较好为直链结构，也可是带有支链的结构。为带有支链的结构时，支链部分最好是碳原子数为 1~3 左右的短链。

共聚用氟化单体具体包括 (全氟丁基) 乙烯、(全氟己基) 乙烯、(全氟辛基) 乙烯等 (全氟烷醚) 乙烯类，全氟 (甲基乙烯醚)、全氟 (乙基乙烯醚) 和全氟 (丙基乙烯醚) 等全氟 (烷基乙烯醚) 类，最好采用式 3 中的 n 为 0 或 1，m 为 1 或 2 的化合物。

共聚物 8 中除了上述氟化单体、TFE、丙烯和 VdF 组分之外，还可包含乙烯和异丁烯等 α -烯烃类，丙烯酸及其酯类，甲基丙烯酸及其酯类，一氯三氟乙烯等含氟烯烃类，乙基乙烯醚和丁基乙烯醚等烷基乙烯醚类，乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类等共聚用单体聚合单元。为了保持共聚物 8 所具备的良好特性，这些共聚用单体组分在共聚物 8 中的含量最好在 10 摩尔% 以下。

制备共聚物 8 时，可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

对共聚物 8 的分子量无特别限定，作为其标准的容量流速较好为 1~300mm³/秒左右，如果在 1~100mm³/秒的范围内，则薄膜的物性更佳，且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器，在 200℃ 的温度和 7kg 的负荷下，

在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的共聚物 8 的容量值 ($\text{mm}^3/\text{秒}$)。

本发明的含氟聚合物薄膜是包含 40~75 摩尔% TFE 聚合单元、20~50 摩尔% 乙烯聚合单元及 5~40 摩尔% 丙烯聚合单元的共聚物 9 的薄膜。

共聚物 9 中还可包含 1 种以上含氟烯烃和烃类烯烃等共聚用单体组分聚合单元, 该单体组分包括 1-丁烯、2-丁烯和异丁烯等 α -烯烃, (全氟丁基) 乙烯、(全氟己基) 乙烯、(全氟辛基) 乙烯、六氟丙烯、氟乙烯和三氯一氟乙烯等含氟烯烃, 全氟(乙基乙烯醚)、全氟(甲基乙烯醚) 和全氟(丙基乙烯醚) 等乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。

这些共聚用单体组分在共聚物 9 中的含量较好在 30 摩尔% 以下。为了对共聚物 9 进行一定程度的改性, 其含量最好在 10 摩尔% 以下。

制备共聚物 9 时, 可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

对共聚物 9 的分子量无特别限定, 作为其标准的容量流速较好为 1~300 $\text{mm}^3/\text{秒}$ 左右, 如果在 1~100 $\text{mm}^3/\text{秒}$ 的范围内, 则薄膜的物性更佳, 且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器, 在 200℃ 的温度和 7kg 的负荷下, 在单位时间从直径为 1mm、长为 2mm 的喷嘴流出的共聚物 9 的容量值 ($\text{mm}^3/\text{秒}$)。

本发明的含氟聚合物薄膜是 TFE 聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比为 57/43~67/33, 且聚合物中第 3 乙烯基单体聚合单元含量为 0.1~10 摩尔% 的 TFE-乙烯-第 3 乙烯基单体系共聚物(以下称为共聚物 10) 的薄膜。

上述共聚物 10 中的 TFE 聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比较好为 61/39~67/33。

此外, 共聚物 10 中的第 3 乙烯基单体较好是由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 为 2~10 的整数) 表示的化合物(全氟烷基) 乙烯。

共聚物 10 是以 TFE 和乙烯为主体, 还包含第 3 乙烯基单体的共聚物。第 3 乙烯基单体包括 1-丁烯和异丁烯等 α -烯烃, 偏氟乙烯、六氟丙烯、三氯一氟乙烯和氟乙烯等含氟烯烃, (全氟烷基) 乙烯、乙基乙烯醚、全氟(甲基乙烯醚) 和全氟(丙基乙烯醚) 等乙烯醚类以及含氟丙烯酸酯类等。较好是由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 为 2~10 的整数) 表示的化合物(全氟烷基) 乙烯。

共聚物 10 中第 3 乙烯基单体聚合单元的含量一般为 0.1~10 摩尔%, 特别好为 0.3~5 摩尔%。

TFE 聚合单元/乙烯聚合单元的摩尔比为 57/43~67/33, 且共聚物中的(全

氟烷基)乙烯聚合单元的含量为0.1~10摩尔%的共聚物10的弹性较小,且具备一定的柔软性,适合作为农业用被覆材料使用。弹性较小是由共聚物10的结晶性较低推测出的。

5 制备共聚物10时,可采用块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合和溶液聚合等以往公知的各种聚合方法中的任一种。

对共聚物10的分子量无特别限定,作为其标准的容量流速较好为1~300mm³/秒左右,如果在1~100mm³/秒的范围内,则薄膜的物性更佳,且利于生产。容量流速是表示用高化式流动测定器,在300℃的温度和7kg的负荷下,在单位时间从直径为1mm、长为2mm的喷嘴流出的共聚物10的容量值(mm³/秒)。

为了能够将作为农业用被覆材料的薄膜容易地固定在暖棚骨架上,薄膜最好具备一定的柔软性。本发明的含氟聚合物薄膜较好是具备1~70kg/mm²的动态粘弹性率,其柔软性良好。特别好的是具备3~60 kg/mm²的动态粘弹性率。

15 本发明的含氟聚合物薄膜不仅具备良好的柔软性,且具备1.5~5.0kg/mm²的良好拉伸强度,其比重为1.0~2.0,较小。

本发明的薄膜采用吹塑法和加压成型法等各种方法成型。薄膜如果过薄,则容易破损,如果过厚,则薄膜的剪切、粘合和铺设等不方便,且透光率下降。较理想的厚度为10~300μm,更好为20~100μm。为了更好地制造和处理薄膜,其宽度一般在1000~2000mm的范围内。

20 薄膜成型时,根据需要可在上述本发明的含氟聚合物中混入着色剂,如氧化钛、锌白、碳酸钙、沉降性二氧化硅、炭黑、铬黄、酞菁蓝、酞菁绿等。

此外,农业园艺设施用暖棚内部一般高温高湿,凝缩的水滴容易附着在顶棚和壁面内侧。附着的水滴遮挡了太阳光线,滴下后附着在栽培中的植物上,成为妨害植物良好发育的原因。因此,薄膜和水的接触角最好不太大。本发
25 明的薄膜和水的接触角在106度以下。由于不含氢原子的含氟树脂薄膜的接触角超过了106度,所以不好。

为了防止水滴的附着,最好用流滴剂对暖棚内侧面进行处理。流滴剂包括在醇可溶型或水分散型含氟树脂中添加了无机亲水性胶体物质,在亲水性聚合物中添加了表面活性剂的物质,在亲水性聚合物中添加了表面活性剂和无机亲
30 水性胶体物质的物质等。无机亲水性胶体物质可使用胶体二氧化硅、胶体氧化铝和胶体二氧化钛等。亲水性聚合物包括聚乙烯醇,含有-SO₃H、-COOH、-NH₂、

-CN、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 等一般性亲水性官能团的聚合物。此外，表面活性剂可以是阴离子系、阳离子系、两性离子系表面活性剂中的任一种。

由于本发明的薄膜和水的接触角在 106 度以下，所以在进行上述各种表面处理和各种混合时，在亲和性方面是有利的。

- 5 本发明的薄膜作为农业用被覆材料使用时与普通的农业用被覆材料一样，可供栽培作物时铺设在隧道暖棚、管房及其他正规大型暖棚中，以及作为暖棚内张式薄膜使用。

以下，根据实施例和比较例对本发明进行具体说明，但本发明并不仅限于此。

- 10 作为柔软性指标的动态粘弹性率是用动态粘弹性测定装置(东洋精机制，レオログラフソリッド L-1 型)测得的 25℃ 时的值。

透明度是用浊度测定器(日本精密光学制，SEP-T 型)，测定完全透光率和浊度值，以此作为透明度的标准。

比重是根据 JIS K-7112 A 法测得的值。

- 15 接触角是用接触角测定装置(协和表面科学株式会社制，CA-X 型)测得的与水的接触角值。

铺设操作性以铺设薄膜，并用固定部件将薄膜固定在骨架上的施工难易程度为标准，○(容易施工)，△(与软质氯乙烯树脂相比，略难施工)，×(能够进行施工，但较硬，需要一定的人力，薄膜上易出现皱褶)。

- 20 收归操作性以在暖棚内铺设和撤掉薄膜的难易程度为标准，○(容易收归)，△(有硬梆梆的感觉)，×(不能够收归)。

[共聚物 A 的合成]

- 25 在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 2L 的不锈钢制高压锅中装入 1966g 全氟环己烷、14.7g 甲醇、250g TFE、17.5g 乙烯(以下称为 ET)和 17.4g(全氟丁基)乙烯(以下称为 PFBE)，升温至 65℃ 后，压入 10% 过氧化异丁酸叔丁酯的全氟环己烷溶液 14ml，开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力，导入 TFE/ET 组成的 53/47(摩尔比)的混合气体，在 15.0kg/cm² G 的压力下使反应继续进行。相对于 2g 混合气体添加 0.1ml PFBE 使之反应 8 小时。

- 30 反应结束后，清除反应器内的单体，对共聚物分散液进行过滤、洗涤和干燥处理后，获得 164g 白色共聚物 A。共聚物 A 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE

聚合单元/ET 聚合单元/PFBE 聚合单元为 53.1/45.5/1.4(摩尔比), 熔点为 260℃, 容量流速为 51.6mm³/秒。

[共聚物 B 的合成]

- 5 在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 2L 的不锈钢制高压锅中装入 1966g 全氟环己烷、14.2g 甲醇、250g TFE、7.8g ET 和 31.8g PFBE, 升温至 65℃后, 压入 50%过氧化异丁酸叔丁酯的全氟环己烷溶液 7ml, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ET 组成为 60/40(摩尔比)的混合气体, 在 14.3kg/cm² G 的压力下使反应继续进行。相对于 1g 混合气体添加
10 0.1ml PFBE 使之反应 8 小时。

反应结束后, 清除反应器内的单体, 对共聚物分散液进行过滤、洗涤和干燥处理后, 获得 204g 白色共聚物 B。共聚物 B 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ET 聚合单元/PFBE 聚合单元为 58.9/37.3/3.8(摩尔比), 熔点为 220℃, 容量流速为 85.2mm³/秒。

15

[例 1(实施例)]

- 用具备宽度为 600mm 的 T 型冲模的 30mmφ挤压机, 在 320℃的冲模温度下, 对包含 100 重量份共聚物 A、30 重量份 α -PPS 100N(旭硝子制, TFE 聚合单元/丙烯聚合单元为 56/44(摩尔比))的组合物进行挤压处理, 获得厚度为 50μm
20 的薄膜。测定该薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm²)、拉伸强度(kg/mm²)], 透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 1 所示。表 1 中混合量的单位为重量份。

[例 2~3(实施例)]

- 25 除了 α -PPS 100N 的混合量分别为 60 重量份和 100 重量份之外, 其他都与例 1 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估。其结果如表 1 所示。

[例 4~6(实施例)]

- 30 除了在 270℃的冲模温度下, 对包含 100 重量份共聚物 B 和表 1 所示量的 α -PPS 100N 的组合物进行挤压处理, 获得厚度为 50μm 的薄膜之外, 其他都

与例1相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估。其结果如表1所示。

[例7(比较例)]

- 5 对在320℃的温度下挤压共聚物A而获得的厚度为60 μ m的薄膜进行与例1同样的评估。其结果如表1所示。

[例8(比较例)]

- 10 对聚氟乙烯的厚度为50 μ m的薄膜(テドラ-200SG40TR, デュボン株式会社制)进行与例1同样的评估。其结果如表1所示。

[例9(比较例)]

- 15 对在380℃的温度下挤压アフロン PFA P-66P(四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚系共聚物, 旭硝子制)而获得的厚度为50 μ m的薄膜进行与例1同样的评估。其结果如表1所示。

[例10(比较例)]

- 20 对在320℃的温度下挤压アフロン FEP H330(四氟乙烯-六氟丙烯系共聚物, 旭硝子制)而获得的厚度为50 μ m的薄膜进行与例1同样的评估。其结果如表1所示。

表 1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
共聚物A	100	100	100				100			
共聚物B				100	100	100				
アプラス100N	30	60	100	30	60	100				
动态弹性率 (kg/mm ²)	69	65	58	54	50	44	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	3.8	3.1	2.1	3.4	2.7	1.8	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率 (%)	92	91	88	94	94	90	91	82	96	93
浊度(%)	9	15	17	7	12	16	4	23	4	6
比重	1.69	1.66	1.61	1.68	1.64	1.59	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	96.9	96.1	95.8	89.5	87.8	86.9	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△

[共聚物 C 的合成]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1.3L 的不锈钢制高压锅中装入 1387g 全氟环己烷、162g TFE、13.4g 丙烯(以下称为 PP)和 1.7g ET, 升温至 66℃后, 压入 5%过氧化异丁酸叔丁酯的全氟环己烷溶液 9ml, 开始聚合反应。

- 5 为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/PP/ET 组成为 54/8/38(摩尔比)的混合气体, 在 14.4kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 8 小时。反应结束后, 清除反应器内的单体, 对共聚物分散液进行过滤、洗涤和干燥处理后, 获得 88g 白色共聚物 C。共聚物 C 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/ET 聚合单元为 53.2/38.4/8.4(摩尔比), 容量流速为 92.3mm³/秒。

10

[共聚物 D 的合成]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、32.6g TFE、0.6g PP 和 0.3g ET, 升温至 80℃后, 压入 30%过硫酸铵水溶液 5ml, 开始聚合反应。

- 15 为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/PP/ET 组成为 61/21/18(摩尔比)的混合气体, 在 17.7kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 7 小时。反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 837g 共聚物分散液。在乳胶状分散液中滴加硫酸, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 194g 共聚物 D。共聚物 D 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/ET 聚合单元为
- 20 62.1/21.6/16.3(摩尔比), 容量流速为 78.2mm³/秒。

[例 11(实施例)]

- 用具备宽度为 600mm 的 T 型冲模的 30mm ϕ 挤压机, 在 320℃的冲模温度下, 对包含 100 重量份共聚物 A、20 重量份共聚物 C 的组合物进行挤压处理, 获得
- 25 厚度为 50 μ m 的薄膜。测定该薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm³)、拉伸强度(kg/mm³)], 透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 2 所示。表 2 中混合量的单位为重量份。

[例 12(实施例)]

- 30 除了共聚物 C 的混合量为 40 重量份之外, 其他都与例 11 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估, 其结果

如表 2 所示。

[例 13(实施例)]

- 5 除了用 60 重量份共聚物 D 代替共聚物 C 之外，其他都与例 11 相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估，其结果如表 2 所示。

[例 14(实施例)]

- 10 用与例 11 同样的挤压机，在 275℃的冲模温度下，挤压包含 100 重量份共聚物 B 和 60 重量份共聚物 C 的组合物，获得厚度为 50 μ m 的薄膜。测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估，其结果如表 2 所示。

[例 15(实施例)]

- 15 除了用 20 重量份共聚物 D 代替共聚物 C 之外，其他都与例 14 相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估，其结果如表 2 所示。

[例 16(实施例)]

- 20 除了用 40 重量份共聚物 D 代替共聚物 C 之外，其他都与例 14 相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估，其结果如表 2 所示。

表 2

	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16	例 7	例 8	例 9	例 10
共聚物 A	100	100	100				100			
共聚物 B				100	100	100				
共聚物 C	20	40		60						
共聚物 D			60		20	40				
动态弹性率 (kg/mm ²)	62	51	44	42	57	49	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	4.3	3.9	3.7	3.6	4.1	3.9	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率 (%)	93	91	91	91	92	91	91	82	96	93
浊度(%)	12	15	16	15	11	9	4	23	4	6
比重	1.73	1.71	1.68	1.65	1.70	1.68	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	102.9	102.6	101.3	92.5	94.3	93.8	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△

[共聚物 E 的合成]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入
5 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、15.8g TFE、0.3g PP 和 11.9g VdF，升温至 70℃后，压入 30%过硫酸铵水溶液 5ml，开始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力，导入 TFE/PP/VdF 组成为 45/45/10(摩尔比)的混合气体，在 16.7kg/cm²G 的压力下使反应继续进行 7.2 小时。反应结束后，清除反应器内的单体，获得 818g 共聚物分散液。在分散
10 液中滴加氯化铵，使其凝集后，洗涤和干燥，获得 188g 共聚物 E。共聚物 E 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/VdF 聚合单元为 47.5/11.2/41.3(摩尔比)，熔点为 127℃，容量流速为 57.3mm³/秒。

[共聚物 F 的合成]

15 在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、14.9g TFE、1.4g PP、9.7g VdF 和 1.2g PFBE，升温至 80℃后，压入 30%过硫酸铵水溶液 5ml，开始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力，导入 TFE/PP/VdF 组成为 58/10/32(摩尔比)的混合气体，在 18.3kg/cm²G 的压力下使反应继续进行。相
20 对于 3g 混合气体添加 0.1ml PFBE 使之继续反应 8 小时后，清除反应器内的单

体, 获得 840g 共聚物分散液。在乳胶状分散液中滴加硫酸, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 194g 共聚物 F。共聚物 F 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/VdF 聚合单元/PFBE 聚合单元为 59.9/11.4/27.3/1.4(摩尔比), 熔点为 139℃, 容量流速为 37.7mm³/秒。

5

[例 17(实施例)]

用具备宽度为 600mm 的 T 型冲模的 30mm ϕ 挤压机, 在 320℃ 的冲模温度下, 对包含 100 重量份共聚物 A、50 重量份共聚物 E 的组合物进行挤压处理, 获得厚度为 50 μ m 的薄膜。测定该薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm²)、拉伸强度(kg/mm²)], 透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 3 所示。表 3 中混合量的单位为重量份。

10

[例 18(实施例)]

除了共聚物 E 的混合量为 120 重量份之外, 其他都与例 17 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估, 其结果如表 3 所示。

15

[例 19(实施例)]

除了用 100 重量份共聚物 F 代替共聚物 E 之外, 其他都与例 17 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估, 其结果如表 3 所示。

20

[例 20(实施例)]

用与例 17 同样的挤压机, 在 275℃ 的冲模温度下, 挤压包含 100 重量份共聚物 B 和 120 重量份共聚物 E 的组合物, 获得厚度为 50 μ m 的薄膜。测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估, 其结果如表 3 所示。

25

[例 21(实施例)]

除了用 50 重量份共聚物 F 代替共聚物 E 之外, 其他都与例 20 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估, 其

30

结果如表 3 所示。

[例 22(实施例)]

除了用 100 重量份共聚物 F 代替共聚物 E 之外，其他都与例 20 相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估，其结果如表 3 所示。

表 3

	例 17	例 18	例 19	例 20	例 21	例 22	例 7	例 8	例 9	例 10
共聚物 A	100	100	100				100			
共聚物 B				100	100	100				
共聚物 E	50	120		120						
共聚物 F			100		50	100				
动态弹性率 (kg/mm ²)	49	36	39	37	46	42	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	4.2	3.9	4.3	4.1	4.4	4.2	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率 (%)	91	94	91	92	93	93	91	82	96	93
浊度(%)	14	12	14	11	9	8	4	23	4	6
比重	1.70	1.73	1.76	1.76	1.69	1.75	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	100.1	99.8	99.3	91.8	93.0	92.2	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△

10 [共聚物 G 的合成]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、32.4g TFE、0.5g ET 和 0.3g PP，升温至 70℃后，压入 5%过硫酸铵水溶液 5ml，开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力，导入 TFE/ET/PP 组成为 60/30/10(摩尔比)的混合气体，在 15.6kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 6.7 小时。

反应结束后，清除反应器内的单体，获得 826g 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵，使其凝集后，洗涤和干燥，获得 201g 共聚物 G。共聚物 G 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ET 聚合单元/PP 聚合单元为 59.6/29.1/11.3(摩尔比)，熔点为 179℃，容量流速为 16.2mm³/秒。

20

[共聚物 H 的合成]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入 610g 去离子水、3.6g 全氟辛酸铵、14.8g 磷酸氢二钠 12 水合物、1.59g 氢氧化钠、3g 过硫酸铵、0.11g 硫酸铁、0.10g 1,2-乙二胺四乙酸和 1.8g 2-丁醇后,再装入 23.5g TFE、2.5g ET 和 1.0g PP,将温度保持 25℃。然后,压入 2ml 在 10ml 水中添加了 1.76g 氢氧化钠和 0.29g 雕白粉组成的溶液,开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力,导入 TFE/ET/PP 组成为 50/25/25(摩尔比)的混合气体,在 16.8kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 7.2 小时。

反应结束后,清除反应器内的单体,获得 826g 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵,使其凝集后,洗涤和干燥,获得 186g 共聚物 H。共聚物 H 进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ET 聚合单元/PP 聚合单元为 50.3/27.0/22.7(摩尔比),熔点为 147℃,容量流速为 31.9mm³/秒。

[例 23(实施例)]

用具备宽度为 600mm 的 T 型冲模的 30mm ϕ 挤压机,在 220℃的冲模温度下,对包含 100 重量份共聚物 G、30 重量份 α フラス 100N(旭硝子制,TFE 聚合单元/丙烯聚合单元为 56/44(摩尔比))的组合物进行挤压处理,获得厚度为 50 μ m 的薄膜。测定该薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm²)、拉伸强度(kg/mm²)],透明度[完全透光率(%),浊度值(%)],评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 4 所示。表 4 中混合量的单位为重量份。

[例 24~25(实施例)]

除了将 α フラス 100N 的混合量分别改为 60 重量份和 100 重量份之外,其他都与例 23 相同,测定所得薄膜的机械特性和透明度,并对其铺设操作性和收归操作性进行评估,其结果如表 4 所示。

[例 26~28(实施例)]

对包含 100 重量份共聚物 H 和表 4 所示量的 α フラス 100N 的组合物进行与例 23 相同的处理,测定所得薄膜的机械特性和透明度,并对其铺设操作性和收归操作性进行评估,其结果如表 4 所示。

表 4

	例 23	例 24	例 25	例 26	例 27	例 28	例 7	例 8	例 9	例 10
共聚物 G	100	100	100							
共聚物 H				100	100	100				
共聚物 A							100			
ア flas 100N	30	60	100	30	60	100				
动态弹性率 (kg/mm ²)	67	64	58	56	51	46	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	3.7	3.3	2.8	3.6	2.7	1.9	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率 (%)	94	92	89	94	93	91	91	82	96	93
浊度(%)	9	14	16	8	13	16	4	23	4	6
比重	1.58	1.57	1.54	1.55	1.52	1.50	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	95.2	94.9	94.4	95.1	94.7	94.2	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△

[例 29(实施例)]

- 用具备宽度为 600mm 的 T 型冲模的 30mm ϕ 挤压机, 在 220℃ 的冲模温度下,
- 5 对包含 100 重量份共聚物 G 和 50 重量份共聚物 E 的组合物进行挤压处理, 获得厚度为 50 μ m 的薄膜。测定该薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm²)、拉伸强度(kg/mm²)], 透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 5 所示。表 5 中混合量的单位为重量份。

10 [例 30~34(实施例)]

与例 29 同样操作, 用表 5 所示配比的树脂组合物制成薄膜, 再对该薄膜进行与例 29 同样的测定, 并对其进行评估。其结果如表 5 所示。

表 5

	例 29	例 30	例 31	例 32	例 33	例 34	例 7	例 8	例 9	例 10
共聚物 G	100	100	100							
共聚物 H				100	100	100				
共聚物 E	50	100		50	100					
共聚物 F			120			120				
共聚物 A							100			
动态弹性率 (kg/mm ²)	51	41	43	49	41	39	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	3.9	3.5	3.7	3.8	3.8	3.5	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率 (%)	91	93	93	92	94	95	91	82	96	93
浊度(%)	13	11	10	12	9	8	4	23	4	6
比重	1.66	1.69	1.70	1.65	1.65	1.67	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	97.5	97.9	98.0	97.3	97.8	99.8	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△

[例 35(实施例)]

在 180℃ 的温度下，对组成为 TFE 聚合单元/HFP 聚合单元/VdF 聚合单元
5 =40/10/50(摩尔%)、熔点为 120℃、容量流速为 13.7mm³/秒的含氟共聚物
(THV200G, 3M 公司制)进行挤压处理，获得厚度为 60μm 的薄膜。测定该薄膜
的机械特性和透明度，评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 6 所示。

[例 36(实施例)]

10 在 220℃ 的温度下，对组成为 TFE 聚合单元/HFP 聚合单元/VdF 聚合单元
=55/10/35(摩尔%)、熔点为 150℃、容量流速为 39.6mm³/秒的含氟共聚物
(THV400G, 3M 公司制)进行挤压处理，获得厚度为 60μm 的薄膜。与例 35 同样
对该薄膜进行测定，并进行评估。其结果如表 6 所示。

15 [例 37(实施例)]

在 220℃ 的温度下，对组成为 TFE 聚合单元/HFP 聚合单元/VdF 聚合单元
=58/10/32(摩尔%)、熔点为 164℃、容量流速为 67.5mm³/秒的含氟共聚物
(THV500G, 3M 公司制)进行挤压处理，获得厚度为 60μm 的薄膜。与例 35 同样
对该薄膜进行测定，并进行评估。其结果如表 6 所示。

表 6

	例 35	例 36	例 37	例 7	例 8	例 9	例 10
动态弹性率 (kg/mm ²)	12	43	44	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	2.8	3.2	3.2	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透 光率(%)	98	96	96	91	82	96	93
浊度(%)	3	3	6	4	23	4	6
比重	1.94	1.98	2.00	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	94.4	93.8	93.5	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	△	×	△	△

[例 38(实施例)]

对内容积为 1L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中
5 装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、15.8g TFE、0.3g PP 和 11.9g VdF, 升
温至 70℃后, 压入 30%过硫酸铵水溶液 5ml, 开始聚合反应。为了补充随着反
应进行而下降的压力, 导入 TFE/ PP/VdF 组成为 45/45/10(摩尔比)的混合气
体, 在 16.7kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 7.2 小时。

反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 818g 共聚物分散液。在分散液
10 中滴加氯化铵, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 188g 共聚物。共聚物进行 NMR
测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ PP 聚合单元/VdF 聚合单元为
47.5/11.2/41.3(摩尔比), 熔点为 127℃, 容量流速为 57.3mm²/秒。

测定在 200℃挤压含氟共聚物而获得的厚度为 80μm 的薄膜的机械特性和
透明度, 并评估其铺设操作性。其结果如表 7 所示。

15

[例 39(实施例)]

对附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中
装入 610g 去离子水、3.6g 全氟辛酸铵、14.8g 磷酸氢二钠 12 水合物、1.59g
氢氧化钠、3g 过硫酸铵、0.11g 硫酸铁、0.10g 1,2-乙二胺四乙酸和 1.8g 2-
20 丁醇后, 再装入 17.5g TFE、1.5g PP 和 9.0g VdF, 将温度保持 25℃。然后,
压入 2ml 在 10ml 水中添加了 1.76g 氢氧化钠和 0.29g 雕白粉组成的溶液, 开
始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ PP/VdF 组成为

60/15/25(摩尔比)的混合气体,在 18.7kg/cm²G 的压力下使反应继续进行 10.2 小时。反应结束后,清除反应器内的单体,获得 832g 共聚物分散液。在分散液中滴加硫酸,使其凝集后,洗涤和干燥,获得 179g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/VdF 聚合单元为 62.3/18.1/19.6(摩尔比),熔点为 155℃,容量流速为 27.1mm³/秒。与例 38 同样对所得薄膜进行评估。其结果如表 7 所示。

[例 40(实施例)]

对内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后,在其中装入 11.8kg 去离子水、520g 叔丁醇、135g 甲醇、50g 全氟辛酸铵、420g TFE、29g PP 和 134g VdF,升温至 70℃后,压入 30%过硫酸铵水溶液 180ml,开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力,导入 TFE/PP/VdF 组成为 70/10/20(摩尔比)的混合气体,在 17.6kg/cm²G 的压力下使反应继续进行 9.6 小时。然后,清除反应器内的单体,获得 15.2kg 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵,使其凝集后,洗涤和干燥,获得 2.3kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/VdF 聚合单元为 71.2/10.1/18.7(摩尔比),熔点为 164℃,容量流速为 4.8mm³/秒。与例 38 同样制得薄膜,对所得薄膜进行评估。其结果如表 7 所示。

[例 41(实施例)]

对内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后,在其中装入 11.8kg 去离子水、575g 叔丁醇、96g 甲醇、60g 全氟辛酸铵、266g TFE、29g PP 和 233g VdF,升温至 70℃后,压入 30%过硫酸铵水溶液 180ml,开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力,导入 TFE/PP/VdF 组成为 50/12/38(摩尔比)的混合气体,在 17.4kg/cm²G 的压力下使反应继续进行 7.7 小时。然后,清除反应器内的单体,获得 14.7kg 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵,使其凝集后,洗涤和干燥,获得 2.1kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/PP 聚合单元/VdF 聚合单元为 51.8/12.7/35.5(摩尔比),熔点为 147℃,容量流速为 28.6mm³/秒。与例 38 同样制得薄膜,对所得薄膜进行评估。其结果如表 7 所示。

表 7

	例 38	例 39	例 40	例 41	例 7	例 8	例 9	例 10
动态弹性率 (kg/mm ²)	35	46	48	41	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	2.0	2.1	1.9	2.0	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透 光率(%)	94	93	91	93	91	82	96	93
浊度(%)	8	11	12	9	4	23	4	6
比重	1.77	1.81	1.83	1.79	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	99.0	100.2	101.5	99.5	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	△	×	△	△

[例 42(实施例)]

- 对内容积为 1L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中
- 5 装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、14.9g TFE、1.4g PP、9.7g VdF 和 1.2g PFBE, 升温至 80℃后, 压入 30%过硫酸铵水溶液 5ml, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ PP/VdF 组成为 58/10/32(摩尔比)的混合气体, 在 18.3kg/cm² G 的压力下使反应继续进行。相对于 3g 混合气体加入 0.1ml PFBE, 继续反应 8 小时。
- 10 反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 840g 共聚物分散液。在分散液中滴加硫酸, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 194g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ PP 聚合单元/VdF 聚合单元/PFBE 聚合单元为 59.9/11.4/27.3/1.4(摩尔比), 熔点为 139℃, 容量流速为 37.7mm³/秒。测定在 200℃挤压共聚物而获得的厚度为 80μm 的薄膜的机械特性[动态粘弹性率
- 15 (kg/mm²), 拉伸强度(kg/mm²)]和透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 8 所示。

[例 43(实施例)]

- 对附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中
- 20 装入 610g 去离子水、3.6g 全氟辛酸铵、14.8g 磷酸氢二钠 12 水合物、1.59g 氢氧化钠、3g 过硫酸铵、0.11g 硫酸铁、0.10g 1,2-乙二胺四乙酸和 1.8g 2-丁醇后, 再装入 22.6g TFE、3.5g PP、16.0g VdF 和 1.3g (全氟辛基) 乙烯(CH₂=CH-C₈H₁₇, 以下称为 PFOE), 将温度保持 25℃。然后, 压入 2ml 在 10ml 水

中添加了 1.76g 氢氧化钠和 0.29g 雕白粉组成的溶液, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/PP/VdF 组成为 53/10/37(摩尔比)的混合气体, 在 $20.3\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 的压力下使反应继续进行。相对于 5g 混合气体中加入 0.1ml PFOE, 使反应继续进行 11 小时。

- 5 反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 827g 共聚物分散液。在分散液中滴加硫酸, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 187g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后获知的组成比例、熔点和容量流速如表 8 所示。此外, 与例 42 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估。其结果如表 8 所示。

10

[例 44(实施例)]

- 对内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中装入 11.8kg 去离子水、520g 叔丁醇、135g 甲醇、50g 全氟辛酸铵、399g TFE、44g PP、125g VdF 和 35g 全氟(丙基乙烯基醚) ($\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$, 以下称为 PPVE),
15 升温至 70°C 后, 压入 30% 过硫酸铵水溶液 180ml, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/PP/VdF 组成为 65/20/15(摩尔比)的混合气体, 在 $17.6\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 的压力下使反应继续进行。相对于 5g 混合气体加入 0.1ml PPVE 使之继续反应 9.6 小时。

- 清除反应器内的单体, 获得 15.2kg 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵,
20 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 2.3kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后获知的组成比例、熔点和容量流速如表 8 所示。此外, 与例 42 相同, 测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并对其铺设操作性和收归操作性进行评估。其结果如表 8 所示。

25 [例 45(实施例)]

- 对内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中装入 11.8kg 去离子水、575g 叔丁醇、96g 甲醇、60g 全氟辛酸铵、266g TFE、29g PP、233g VdF 和 16.3g 全氟(2-甲氧基丙基乙烯基醚) (式 3 中, $n=0$ 、 $m=1$ 的化合物, $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, 以下称为 PMVE),
30 % 过硫酸铵水溶液 180ml, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/PP/VdF 组成为 44/12/44(摩尔比)的混合气体, 在 $17.4\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$

的压力下使反应继续进行。相对于 7g 混合气体中加入 0.1ml PMVE 使之继续反应 7.7 小时。

清除反应器内的单体，获得 14.7kg 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵，使其凝集后，洗涤和干燥，获得 2.1kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后获知的组成比例、熔点和容量流速如表 8 所示。此外，与例 42 相同，测定所得薄膜的机械特性和透明度，并对其铺设操作性和收归操作性进行评估。其结果如表 8 所示。

表 8

	例 42	例 43	例 44	例 45	例 7	例 8	例 9	例 10
共聚物组成， 摩尔比								
TFE	59.9	53.3	67.4	44.3				
PP	11.4	13.8	19.7	13.1				
VdF	27.4	32.0	11.8	41.9				
PFBE	1.4							
PFOE		0.4						
PPVE			1.1					
PMVE				0.7				
熔点(℃)	139	141	154	113				
容量流速 (m ³ /秒)	37.7	14.9	8.4	61.4				
动态弹性率 (kg/mm ²)	42	38	26	22	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	2.2	3.1	2.0	2.5	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率(%)	91	91	93	92	91	82	96	93
浊度(%)	12	11	8	9	4	23	4	6
比重	1.78	1.76	1.79	1.76	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	99.3	97.8	99.1	98.2	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	○	△	×	△	△

10

[例 46(实施例)]

对内容积为 1L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后，在其中装入 635g 去离子水、5g 全氟辛酸铵、32.4g TFE、0.5g ET 和 0.3g PP，升温至 70℃后，压入 5%过硫酸铵水溶液 5ml，开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力，导入 TFE/ ET/PP 组成为 60/30/10(摩尔比)的混合气体，在 15.6kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 6.7 小时。

15

反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 826g 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 201g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ ET 聚合单元/PP 聚合单元为 59.6/29.1/11.3(摩尔比), 熔点为 179℃, 容量流速为 16.2mm³/秒。在 230℃

5 对含氟共聚物进行加压成型处理, 获得厚度为 80μm 的薄膜。测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 9 所示。

[例 47(实施例)]

对附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中

10 装入 610g 去离子水、3.6g 全氟辛酸铵、14.8g 磷酸氢二钠 12 水合物、1.59g 氢氧化钠、3g 过硫酸铵、0.11g 硫酸铁、0.10g 1,2-乙二胺四乙酸和 1.8g 2-丁醇后, 再装入 23.5g TFE、2.5g ET 和 1.0g PP, 将温度保持 25℃。然后, 压入 2ml 在 10ml 水中添加了 1.76g 氢氧化钠和 0.29g 雕白粉组成的溶液, 开始聚合反应。

15 为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ET/PP 组成为 50/30/20(摩尔比)的混合气体, 在 16.8kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 7.2 小时。反应结束后, 清除反应器内的单体, 获得 826g 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 186g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ ET 聚合单元/PP 聚合单元为

20 50.3/27.01/22.7(摩尔比), 熔点为 147℃, 容量流速为 31.9mm³/秒。在 230℃ 对含氟共聚物进行加压成型处理, 获得厚度为 80μm 的薄膜。测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 9 所示。

[例 48(实施例)]

25 对内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅进行脱气处理后, 在其中装入 11.8kg 去离子水、520g 叔丁醇、135g 甲醇、50g 全氟辛酸铵、402g TFE、44g ET 和 18g PP, 升温至 70℃后, 压入 5%过硫酸铵水溶液 180ml, 开始聚合反应。为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ET/ PP 组成为 50/30/20(摩尔比)的混合气体, 在 17.6kg/cm² G 的压力下使反应继续进行 9.6

30 小时。清除反应器内的单体, 获得 15.2kg 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵, 使其凝集后, 洗涤和干燥, 获得 2.3kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后

确认其中的 TFE 聚合单元/ ET 聚合单元/PP 聚合单元为 48.1/33.7/18.2(摩尔比), 熔点为 164℃, 容量流速为 57.4mm³/秒。在 230℃对含氟共聚物进行加压成型处理, 获得厚度为 80μm 的薄膜。测定所得薄膜的机械特性和透明度, 并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 9 所示。

5

表 9

	例 46	例 47	例 48	例 7	例 8	例 9	例 10
动态弹性率 (kg/mm ²)	51	44	45	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	4.6	4.4	4.3	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率(%)	92	93	91	91	82	96	93
浊度(%)	11	10	8	4	23	4	6
比重	1.61	1.58	1.55	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	96.7	96.1	95.8	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	△	×	△	△

[例 49(实施例)]

在经过脱气处理的内容积为 2L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅中装入 1966g 全氟环己烷、14.2g 甲醇、250g TFE、7.8g ET 和 31.8g PFBE, 升温至 65℃后, 压入叔丁醇过氧异丁酸酯的 50%全氟环己烷溶液 7ml, 开始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力, 导入 TFE/ET 组成为 60/40(摩尔比)的混合气体, 在 14.3kg/cm² G 的压力下使反应继续进行。相对于 1g 混合气体加入 0.1ml PFBE 使之继续反应 8 小时。反应结束后, 清除反应器内的单体, 对共聚物分散液进行过滤、洗涤和干燥后, 获得 204g 白色共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ ET 聚合单元为 61.2/38.8(摩尔比), 共聚物中的 PFBE 聚合单元含量为 4.0 摩尔%, 熔点为 220℃, 容量流速为 85.2mm³/秒。在 270℃对共聚物进行加压成型处理, 获得厚度为 60μm 的薄膜。测定薄膜的机械特性[动态粘弹性率(kg/mm²), 拉伸强度(kg/mm²)]和透明度[完全透光率(%), 浊度值(%)], 并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 10 所示。

[例 50(实施例)]

在经过脱气处理的附有搅拌机的内容积为 1L 的不锈钢制高压锅中装入

610g 去离子水、3.6g 全氟辛酸铵、14.8g 磷酸氢二钠 12 水合物、1.59g 氢氧化钠、3g 过硫酸铵、0.11g 硫酸铁、0.10g 1,2-乙二胺四乙酸和 1.8g 2-丁醇后,再装入 32.2g TFE、0.8g ET 和 1.6g (全氟己基)乙烯(以下称为 PFH),将温度保持 25℃。然后,压入 2ml 在 10ml 水中添加了 1.76g 氢氧化钠和 0.29g 雕白粉组成的溶液,开始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力,导入 TFE/ET 组成为 65/35(摩尔比)的混合气体,在 15.9kg/cm² G 的压力下使反应继续进行后,相对于 3g 混合气体添加 0.1ml PFHE 使之继续反应 8.4 小时。反应结束后,清除反应器内的单体,获得 811g 共聚物分散液。在分散液中滴加氯化铵,使其凝集后,洗涤和干燥,获得 190g 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ET 聚合单元为 65.0/35.0(摩尔比),其中的 PFHE 聚合单元含量为 1.3 摩尔%,熔点为 216℃,容量流速为 42.1mm³/秒。在 270℃对共聚物进行加压成型处理,获得厚度为 60μm 的薄膜。测定薄膜的机械特性和透明度,并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 10 所示。

[例 51(实施例)]

在经过脱气处理的内容积为 20L 的附有搅拌机的不锈钢制高压锅中装入 11.8kg 去离子水、520g 叔丁醇、180g 甲醇、50g 全氟辛酸铵、386g TFE、54g ET 和 95g PFBE,升温至 70℃后,压入 5%过硫酸铵水溶液 180ml,开始聚合反应。

为了补充随着反应进行而下降的压力,导入 TFE/ET 组成为 60/30(摩尔比)的混合气体,在 16.2kg/cm² G 的压力下使反应继续进行。相对于 10g 混合气体加入 1ml PFBE 使之继续反应 9.6 小时。清除反应器内的单体,获得 14.9kg 共聚物分散液,在分散液中滴加氯化铵,使其凝集,并洗涤和干燥,获得 2.4kg 共聚物。共聚物进行 NMR 测定后确认其中的 TFE 聚合单元/ET 聚合单元为 65.5/34.5(摩尔比),PFBE 聚合单元含量为 6.5 摩尔%,熔点为 212℃,容量流速为 26.9mm³/秒。在 270℃对共聚物进行加压成型处理,获得厚度为 60μm 的薄膜。测定薄膜的机械特性和透明度,并评估其铺设操作性和收归操作性。其结果如表 10 所示。

表 10

	例 49	例 50	例 51	例 7	例 8	例 9	例 10
动态弹性率 (kg/mm ²)	61	57	52	96	184	55	52
拉伸强度 (kg/mm ²)	4.5	4.3	4.3	4.7	12.7	4.4	2.7
完全透光率(%)	93	94	92	91	82	96	93
浊度(%)	11	9	12	4	23	4	6
比重	1.73	1.76	1.75	1.74	1.37	2.13	2.13
接触角(度)	95.6	96.7	97.4	103.9	80.3	109.3	107.7
铺设操作性	○	○	○	△	×	△	△
收归操作性	○	○	○	△	×	△	△

由于本发明的农业用薄膜的动态弹性率较小, 且具备柔软性, 所以, 铺设操作性良好, 适合作为农园艺设施的农业用被覆材料使用。